



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: 301073

(51) IntCl⁶:
A01N 35/02

(22) Data zgłoszenia: 17.11.1993

(54)

Środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym

(43)

Zgłoszenie ogłoszono:
29.05.1995 BUP 11/95

(45)

O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.05.1997 WUP 05/97

(73)

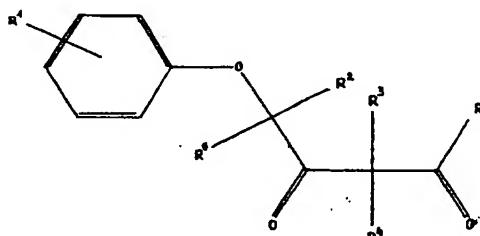
Uprawniony z patentu:
Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa, PL

(72)

Twórcy wynalazku:
Edmund Bakuniak, Warszawa, PL
Janina Ptaszkowska, Warszawa, PL
Zofia Zimińska, Warszawa, PL
Andrzej Tippe, Warszawa, PL
Zdzisław Ejmocki, Warszawa, PL
Zbigniew Ochal, Warszawa, PL

(57)

Środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym zawierający znane środki pomocnicze, **znamienny tym, że jako substancję czynną** zawiera nowy związek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R¹ stanowią atomy chlorowca, alkile proste, rozgałęzione lub o budowie cyklicznej do 6 atomów węgla, występuje w dowolnej kombinacji w różnych pozycjach pierścienia benzenowego, R² i R⁶ mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe o 1 do 6 atomów węgla, grupę fenylową lub fenoksyową R³ i R⁴ mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, chlorowca, podstawniki mono- lub dialkiloaminowe, w których alkil ma 1 do 6 atomów węgla mono- i difenyoaminowe podstawione w pierścieniu benzenowym atomami chlorowca, grupami trichlorowcometylowymi, alkilowymi o 1 do 3 atomów węgla, karbonyloamidowe nie podstawione lub zawierające przy atomie azotu grupę alkilową od 1 do 4 atomów węgla lub pierścień fenylowy podstawiony atomem chlorowca, grupą trichlorowcometylową, grupę hydroksyaminową lub grupami alkoxykarbonylowymi, a R⁵ stanowią podstawnik tert-butylowy, lub fenylowy ewentualnie podstawiony atomami chlorowca, grupami hydroksylowymi lub aminowymi w różnych pozycjach.



Środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym

Z a s t r e ż e n i e p a t e n t o w e

Środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym zawierający znane środki pomocnicze, **znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera nowy związek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R¹ stanowią atomy chlorowca, alkile proste, rozgałęzione lub o budowie cyklicznej do 6 atomów węgla, występujące w dowolnej kombinacji w różnych pozycjach pierścienia benzenowego, R² i R⁶ mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe o 1 do 6 atomów węgla, grupę fenylową lub fenoksylową R³ i R⁴ mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, chlorowca, podstawniki mono- lub dialkiloaminowe, w których alkil ma 1 do 6 atomów węgla mono- i difenyloaminowe podstawione w pierścieniu benzenowym atomami chlorowca, grupami trichlorowcometylowymi, alkilowymi o 1 do 3 atomów węgla, karbonyloamidowe nie podstawione lub zawierające przy atomie azotu grupę alkilową od 1 do 4 atomów węgla lub pierścień fenylowy podstawiony atomem chlorowca, grupą trichlorowcometylową, grupę hydroksyiminową lub grupami alkoksylkarnylowymi, a R⁵ stanowią podstawnik tert-butylowy, lub fenylowy ewentualnie podstawiony atomami chlorowca, grupami hydroksylowymi lub aminowymi w różnych pozycjach.**

* * *

Przedmiotem wynalezku jest środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym zawierający jako substancję czynną nowy związek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku.

Nowe związki objęte wzorem ogólnym, będące substancją aktywną środka według wynalezku stanowią grupę liniowych pochodnych fenoksy-1,3-diketonów nieopisanych w literaturze pod względem ich aktywności biologicznej jak i własności chemicznych.

Związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku, w którym R¹ stanowią atomy chlorowca, alkile proste, rozgałęzione lub o budowie cyklicznej do 6 atomów węgla występujące w dowolnej kombinacji w różnych pozycjach pierścienia benzenowego, R² i R⁶ mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, alkile o 1 do 6 atomów węgla, grupę fenylową lub fenoksylową, R³ i R⁴ mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, chlorowca, podstawniki mono- lub dialkiloaminowe, w których alkil ma 1 do 6 atomów węgla, mono- i difenyloaminowe podstawione w pierścieniu benzenowym atomami chlorowca, grupami trichlorowcometylowymi, alkilowymi o 1 do 3 atomów węgla karbonyloamidowe nie podstawione lub zawierające przy atomie azotu grupę alkilową od 1 do 4 atomów węgla lub pierścień fenylowy podstawiony atomem chlorowca, grupą trichlorowcometylową, grupą hydroksyiminową lub grupami alkoksylkarnylowymi, a R⁵ stanowi podstawnik tert-butylowy, lub fenylowy ewentualnie podstawiony atomami chlorowca, grupami hydroksylowymi lub aminowymi w różnych pozycjach, otrzymuje się z estrów metylowych lub etylowych kwasów alkilofenoksylkarnyowych i tertbutylometyleketonu względnie pochodnych acetofenolu podczas kondensacji estrowej Claisena, a otrzymane produkty mogą być dalej przetwarzane w procesie chlorowcowania i podstawiania nukleofilowego. Własności szeregu otrzymanych pochodnych zestawiono w tabeli 1.

Środek według wynalezku badano na działanie grzybobójcze na następujących grzybach testowych: *Rizoctonia solani*, *Fusarium culmorum* i *Phytophthora cactorum* według metody hamowania wzrostu liniowego grzybni polegający na dodawaniu określonych stężeń (200 i 20 ppm) substancji czynnej do pożywki agarowo-ziemniaczanej, a następnie zakażaniu punktowym pożywki odpowiednim grzybem testowym. Po okresie inkubacji od 3 do 6 dni w zależności od rozwoju grzybni w próbie kontrolnej dokonywano pomiarów liniowych strefy wzrostu grzybni. Do oceny aktywności grzybobójczej przyjęto zasadę, że całkowite zahamowanie wzrostu liniowego grzybni przy 20 ppm określa działanie bardzo dobre, całkowite zahamowanie mieszczące się między stężeniami 20 a 200 ppm określa działanie dobre, zahamowanie całkowite przy stężeniu

200 ppm określa działanie średnie, a brak całkowitego zahamowania przy 200 ppm określa brak działania.

Działanie fitocydalne badano w warunkach szklarniowych na 10 roślinach biowskaźnikowych a mianowicie:

- rośliny jednoliściennne: rajgras, oвес, kukurydza
- rośliny dwuliściennne: gorgonka biała, groch, fasola, ogórek, len, burak i gryka.

Na dobrze wyrośnięte siewki roślin biowskaźnikowych nanoszono przy pomocy specjalnego opryskiwacza roztwory acetonowo-wodne substancji biologicznie czynnych w ilości 5 kg/ha. Ocenę działania związków przeprowadzono po 2 tygodniach określając stopniami według skali:

- 0 - brak działania
- 1 - działanie bardzo słabe
- 2 - działanie słabe
- 3 - działanie średnie
- 4 - działanie dobre - (całkowite zniszczenie roślin)

Do dalszych badań kwalifikowane są związki, które w danej klasie roślin niszczą je w stopniu co najmniej 3,5.

W tabeli 2 zestawiono przykładowo wybrane związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku i określono zgodnie z wyżej podaną metodyką ich aktywność biologiczną. Związek oznaczony nr 3 wykazał bardzo dobre działanie na Rhizoctonia solani i Fusarium culmorum i dobre na Phytophthora cactorum. Jednocześnie w badaniach na działanie fitocydalne przy dawce 5 kg/ha substancji czynnej działał fitotoksycznie w stopniu poniżej średniego na rośliny z klasy dwuliściennych, natomiast przejawiał bardzo słabe działanie fitotoksyczne na rośliny jednoliściennne. Stąd może on być brany pod uwagę jako potencjalny środek grzybobójczy do ochrony zbóż przed chorobami grzybowymi.

Związki o numerach 5, 7, 8 i 9 wykazały silne działanie fitocydalne na gatunki roślin dwuliściennych przy jednoczesnym braku działania (związek nr 5) lub bardzo słabym (pozostałe trzy związki) na rośliny jednoliściennne. To wyraźnie selektywne działanie tych związków predestynuje je do stosowania w zbożach i innych gatunkach jednoliściennych roślin uprawnych.

Wytypowane cztery związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku nr 5, 7, 8 i 9 (tabela 3) zbadano na trzech gatunkach chwastów jednoliściennych i kilkunastu gatunkach chwastów dwuliściennych w porównaniu do znanej substancji chwastobójczej MCPA. Wszystkie badane związki nie działały lub działały słabo na gatunki chwastów z klasy jednoliściennych podczas, gdy MCPA zwłaszcza w wyższych dawkach widocznie uszkadzał rośliny jednoliściennne. Natomiast wiele gatunków dwuliściennych chwastów było całkowicie niszczonych przez związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku nawet w niższych dawkach, zwłaszcza związek nr 5.

Związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku należą do nowej grupy fungicydów i w związku z tym mogą być efektywnie stosowane nawet w tych przypadkach, gdy po stosowaniu fungicydów z innych, znanych grup chemicznych poszczególne gatunki grzybów pasożytniczych zwłaszcza z rodzajów Fusarium, Rizoctonia i Phytophthora uodporniły się na nie. Ponadto należą one do środków o umiarkowanej toksyczności dla zwierząt wyższych i w związku z tym nie stwarzają zagrożenia przy ich stosowaniu. Poniżej podane przykłady ilustrują sposób otrzymywania i formy użytkowe w jakich można stosować środek według wynalezku.

T a b e l a 1.

Właściwości fizykochemiczne związków objętych wzorem ogólnym przedstawionym na rysunku

Nr zw.	Budowa chemiczna związku						t.t. °C	Analiza obliczono % znaleziono		
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶		C	H	N
1	2,4-Cl ₂	H	H	H	C ₆ H ₅	H	116-117	59,4	3,7	-
								59,3	3,7	-
2	2,4-Cl ₂	H	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	87-88	48,9	2,6	-
								48,9	2,9	-
3	4-Cl	CH ₃	Cl	H	C ₆ H ₅	H	110-111	60,5	4,2	-
								60,5	4,2	-
4	2-CH ₃ -4-Cl	H	1,2,4-triazol-1-il	H	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	70-72	51,9	3,2	9,6
								51,7	3,4	9,5
5	2,4-Cl ₂	H	Cl	H	4-BrC ₆ H ₅	H	107-108	44	2,3	-
								44,1	2,6	-
6	4-Cl	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	olej	68,2	5,4	-
								68,3	5,4	-
7	2-CH ₃ -4-Cl	H	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	119-121	54,9	3,5	-
								54,7	3,4	-
8	2,4-Cl ₂	CH ₃	Cl	Cl	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	105-107	43	2,1	-
								43	2,1	-
9	2,4-Cl ₂	CH ₃	=N-O-CH ₃		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	134-135	48,1	2,9	3,1
								48,2	2,9	3,2
10	2-C ₂ H ₅	H	Br	Br	4-ClC ₆ H ₄	H	129-130	45,6	3,2	-
								45,8	3,3	-
11	4-CH ₃	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	50-52	68,7	5	3,3
								68,7	4,8	3,6
12	2-CH ₃ -4-Cl	H	NHC ₆ H ₄ Br-4	NHC ₆ H ₄ Br-4	C ₆ H ₅	H	114-116	54,2	3,6	4,4
								54	3,9	4,2
13	2-CH ₃ -4-Cl	H	CONH ₂	H	C ₆ H ₅	H	76-78	62,5	4,6	4,1
								62,2	4,4	4,4
14	4-Cl	CH ₃	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	C ₆ H ₅	H	108-109	56,7	3,4	2,6
								56,4	3,1	2,5
15	2,4-Cl ₂	CH ₃	1,2,4-triazol-1-il	H	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	182-184	52	3,2	9,6
								52,2	3,33	9,5
16	4-Cl	CH ₃	H	F	C ₆ H ₅	H	92-93	63,7	4,4	-
								63,8	4,5	-

T a b e l a 2
Działanie grzybobójcze i fitocydalne wybranych związków

Nr związku	Całkowite hamowanie grzybni grzybów testowych ppm			Działanie fitocydalne skala 0-4	
				rośliny	
	<i>Rizoctonia solani</i>	<i>Fusarium culmorum</i>	<i>Phytophthora cactorum</i>	jednoliściennne	dwuliściennne
1	>200	>200	>200	0	2,3
2	200	200	200	1	3,1
3	20	20	>20	1,3	2,9
4	>200	>200	>200	0	3
5	>200	>200	>200	0	3,9
6	>200	>200	>200	0,3	0,1
7	200	200	200	1,3	3,7
8	200	200	200	1	3,5
9	>200	>200	>200	1	3,7
10	>200	>200	>200	0	0
11	>200	>200	>200	0	0,1
12	>200	>200	>200	0	0
13	>200	>200	>200	1	1,3
14	200	200	200	0	0,8
15	>200	>200	>200	0	2,5
16	>200	>200	>200	0	0,4

T a b e l a 3
Działanie herbicydowe związków objętych wzorem ogólnym przedstawionym na rysunku zbadane
na kilku gatunkach chwastów jednoliściennych i chwastów dwuliściennych

Gatunek chwastu	Chwastobójcze działanie * skala 0 - 4)							
	MCDA znamy	12942 Związek nr 5 nieznamy	16384 Związek nr 1 nieznamy	13780 Związek nr 8 nieznamy	13784 Związek nr 9 nieznamy	1,25	1,25	0,625
Chwasty jednoliściennie	2,5	1,25	0,625	2,5	1,25	0,625	2,5	1,25
Chwast jednoliścienny	3	2	1	2	1	1	1	0
Włosnica jednoliścienna	3	2	1	-	-	-	1	0
Włosnica siana	3	2	1	-	-	1	0	0
Miotka żbikowa	2	1	0	0	0	1	1	1
Chwasty dwuliściennie	4	4	4	3	-	-	4	4
Szczaw szorski	4	3	2	-	-	-	0	0
Rdest powojowy	4	4	4	4	4	2	4	4
Komosa biała	4	4	4	4	4	4	4	4
Rumian polny	4	3	2	4	3	2	1	0
Marchew zwyczajna	4	4	4	4	3	4	4	4
Rdest kolenkowy	3	2	2	4	3	3	2	4
Mak polny	4	4	-	-	4	4	3	2
Zgibolica drobnokwiatowa	4	4	4	4	-	-	2	1
Gwiazdnica pospolita	4	4	4	4	-	-	4	2
Przygnia czerwona	-	-	2	1	0	0	-	-
Szczaw kędzierzawy	-	-	4	4	-	-	-	-
Jasnota róślowa	-	-	4	4	-	-	-	-
Przymiotno kanadyjskie	-	-	4	3	3	4	3	2
Sporek polny	-	-	4	4	-	-	-	-
Bebka lancetowata	-	-	-	-	4	4	3	-
Wyka piastia	-	-	-	-	4	4	-	-

P r z y k ł a d I. Do roztworu 0,1 mola 2,4-dichlorofenoksyoctanu metylu i 0,1 mola acetofenonu w 50 cm³ metanolu dodaje się 0,1 mola metanolanu sodu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1 godziny, a następnie oddestylowuje się pod obniżonym ciśnieniem rozpuszczalnik. Czerwonawobrązową, oleistą pozostałość zakwasza się 5% kwasem solnym, ekstrahuje chlorkiem metylenu, a następnie warstwę organiczną reekstrahuje wodnym roztworem wodorowęglanu sodu w celu usunięcia tworzącego się ubocznie kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego. Z warstwy organicznej po oddestylowaniu pod obniżonym ciśnieniem chlorku metylenu uzyskuje się surowy produkt. Po krystalizacji z metanolu otrzymano z 89,7% wydajności 1-fenylo-4-(2,4-dichlorofenosy)-1,3-butanodion (związek nr 1 z tabeli 1) o temperaturze topnienia 116-117°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla wzoru C₁₆H₁₂Cl₂O₃: C 59,4, H 3,7

znaleziono: C 59,3, H 3,7

P r z y k ł a d II. Proces prowadzono w taki sam sposób jak opisano w przykładzie I, stosując 0,03 mola 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu metylu, 0,03 mola 1-(2,4-dichlorobenzoilometylo)-1,2,4-triazolu, 0,03 mola metanolanu sodu i 30 cm³ metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez okres 2 godzin. Otrzymany surowy produkt krystalizowano z metanolu uzyskując z 68,4% wydajnością krystaliczny produkt o temperaturze topnienia 70-72°C będący 1-(2,4-dichlorofenylo)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-4-(4-chloro-2-metylofenoksy)-1,3-butanodionem (związek nr 4 z tabeli 1).

Analiza elementarna:

Obliczono dla wzoru C₁₉H₁₄Cl₃N₃O₃: C 51,9, H 3,2, N 9,6

znaleziono: C 51,7, H 3,4, N 9,5

P r z y k ł a d III. Proces prowadzono w taki sam sposób jak opisano w przykładzie I, stosując 0,07 mola 2-(4-chlorofenoksy)-2-metylopropionianu metylu, 0,07 mola acetofenonu, 0,07 mola metanolanu sodu i 50 cm³ metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez 2,5 godziny. Otrzymano surowy produkt, który dodatkowo oczyszczono od acetofenonu przez destylację z parą wodną. Uzyskano z 55,0% wydajnością produkt w postaci trudno krystalizującego oleju będący 1-fenylo-4-(4-chlorofenoksy)-4-metylo-1,3-pantanodionem (związek nr 6 z tabeli 1).

Analiza elementarna:

obliczono dla wzoru C₁₈H₁₇ClO₃: C 68,2, H 5,4

znaleziono: C 68,3, H 5,4

P r z y k ł a d IV. 0,1 mola 1-(4-bromofenylo)-4-(2,4-dichlorofenoksy)-1,3-butanodionu i 0,1 mola chlorku sulfurylu z dodatkiem paru kryształków nadtlenku benzoilu jako inicjatora reakcji ogrzewano w roztworze 50 cm³ tetrachlorku węgla do momentu ustania wydzielania się gazów. Mieszaninę poreakcyjną przemyto wodą, osuszoną i oddestylowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Surowy produkt krystalizowano z n-heksanu i otrzymano z 77,9% wydajnością 1-(4-bromofenylo)-2-chloro-4-(2,4-dichlorofenoksy)-1,3-butanodion (związek nr 5 z tabeli 1) o temperaturze topnienia 107-108°C. Budowę produktu potwierdzono za pomocą analizy elementarnej i badań spektroskopowych.

Analiza elementarna:

obliczono dla wzoru C₁₆H₁₀BrCl₃O₃: C 44,0, H 2,3

znaleziono: C 44,1, H 2,6

P r z y k ł a d V. Proces prowadzono w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie IV stosując 0,1 mola 1-fenylo-4-(2,4-dichlorofenoksy)-1,3-butanodion i 0,2 mola chlorku sulfurylu w roztworze 50 cm³ tetrachlorku węgla z dodatkiem drobnej ilości nadtlenku benzoilu, jako inicjatora. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez 8 godzin. Otrzymano z 82,9% wydajnością krystaliczny produkt o temperaturze topnienia 87-88°C (z chloroformu) będący czystym 1-fenylo-2,2-dichloro-4-(2,4-dichlorofenoksy)-1,3-butanodionem (związek nr 2 z tabeli 1).

Analiza elementarna:

obliczono dla wzoru C₁₆H₁₀Cl₄O₃: C 48,9, H 2,6

znaleziono: C 48,9, H 2,9

Przykład VI. 250 g związku wymienionego w tabeli 1 pod numerem 3, 80 g emulgatora P3, 20 g Ronacetu R-40, 100 g cykloheksanu rozpuszcza się w ksylenie do 100% otrzymując 25% środek grzybobójczy w postaci koncentratu do emulgowania.

Przykład VII. 500 g związku wymienionego w tabeli 1 pod numerem 7, 350 g kaolinu, 50 g dyspergatora NNO, 15 g Rokafenolu N-8 oraz 85 g Aresilu przygotowano w ten sposób, że na Aresil w celu zaabsorbowania naniesiono w/w ilości Rokafenolu N-8 a następnie wymieszano w mieszalniku fluidyzacyjnym z pozostałymi komponentami i zmikronizowano w młynie strumieniowo-powietrznym. Zmielony produkt ujednoliczono w mieszalniku fluidyzacyjnym otrzymując 50% chwastobójczy środek w postaci proszku zawiesinowego.

